

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357449

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

51)Int.Cl.

H01J 1/34

H01J 1/32

H01J 40/06

H01J 43/10

21)Application number : 11-168154

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK

22)Date of filing : 15.06.1999

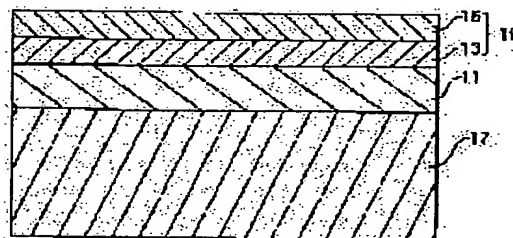
(72)Inventor : SUZUKI TAKASHI
KITAHARA TADASHI
ARAGAKI MINORU
SUZUKI YOSHITAKA
WATANABE HIROYUKI

54) PHOTOELECTRIC SURFACE, SECONDARY ELECTRON SURFACE, AND ELECTRONIC TUBE

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To allow film formation on low softening substrate or low melting-point substrate and provide a photoelectric surface with high quantum efficiency, by making the photoelectric surface or emitting photoelectrons with incident light out of amorphous diamond or a material mainly composed of the amorphous diamond.

SOLUTION: A photoelectric surface 19 formed by laminating an alkaline metal layer 15 on a hydrogen terminal layer 13 in which surface carbon atoms are hydrogenated is formed on a photoelectron-emitting layer 11 of amorphous diamond is formed on a MgF₂ substrate 17. The amorphous diamond has a disordered bonding structure where carbon atoms have a tetrahedral coordination in sp³ hybrid orbital function of electrons. Since the amorphous diamond primarily has an amorphous structure where carbon atoms in the tetrahedral coordination provide a disordered network, an energy level occurs at a forbidden band end, a broad spectrum is provided, film formation at a low temperature is allowed to expand selectivity of the substrate 17, the film is easily formed on a transparent substrate of glass or the like for example other than MgF₂, and uniform and smooth film can be formed.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-357449

(P 2 0 0 0 - 3 5 7 4 4 9 A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01J 1/34		H01J 1/34	A
1/32		1/32	A
40/06		40/06	
43/10		43/10	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-168154

(22) 出願日 平成11年6月15日 (1999. 6. 15)

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72) 発明者 鈴木 孝

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72) 発明者 北原 正

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

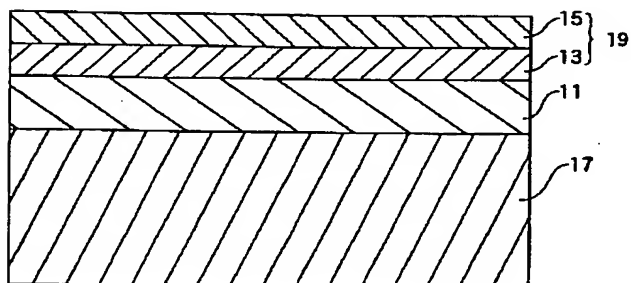
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電面、二次電子面及び電子管

(57) 【要約】

【課題】 Si 基板上に成膜したCVD多結晶ダイヤモンド光電面及び二次電子面は紫外域で高い量子効率を有する。しかし、多結晶ダイヤモンドは粒成長した多結晶体であるため粒界が存在し、膜の均質性・平滑性が良くない。また、成膜時に基板は高温のプラズマ中に曝され高温になるため、ガラス等の低軟化点基板又は低融点基板への成膜は難しく、透明基板上への均一な成膜が難しい。そこで、本発明は上記課題を解決した構成の光電面、二次電子面及びそれらを備えた電子管を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明に係る光電面及び二次電子面は、アモルファスダイヤモンド又はアモルファスダイヤモンドを主成分とする材料によって構成されることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光の入射により光電子が外部に放出される光電面において、アモルファスダイヤモンド又はアモルファスダイヤモンドを主成分とする材料によって構成されることを特徴とする光電面。

【請求項 2】 前記ダイヤモンド材料は、p 型不純物がドーピングされて p 型半導体化されていることを特徴とする請求項 1 記載の光電面。

【請求項 3】 前記ダイヤモンド材料は、n 型不純物がドーピングされて n 型半導体化されていることを特徴とする請求項 1 記載の光電面。

【請求項 4】 前記ダイヤモンド材料の表面が水素により終端されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項記載の光電面。

【請求項 5】 前記ダイヤモンド材料の表面に、アルカリ金属又はその化合物の層が形成されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項記載の光電面。

【請求項 6】 入力された電子を増倍して放出する二次電子面において、金属基板と、前記金属基板上に形成されたアモルファスダイヤモンド又はアモルファスダイヤモンドを主成分とする材料によって構成される二次電子放出面と、を備えることを特徴とする二次電子面。

【請求項 7】 前記ダイヤモンド材料は、p 型不純物がドーピングされて p 型半導体化されていることを特徴とする請求項 6 記載の二次電子面。

【請求項 8】 前記ダイヤモンド材料は、n 型不純物がドーピングされて n 型半導体化されていることを特徴とする請求項 6 記載の二次電子面。

【請求項 9】 前記二次電子放出面の表面が水素により終端されていることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか一項記載の二次電子面。

【請求項 10】 前記ダイヤモンド材料の表面に、アルカリ金属又はその化合物の層が形成されていることを特徴とする請求項 6～9 のいずれか一項記載の二次電子面。

【請求項 11】 所定波長の入射光に対して透光性を有する入射窓と、請求項 1～5 のいずれか一項記載の光電面と、前記光電面に対して正電圧が印加され、前記光電面で励起された電子を収集する陽極と、前記光電面及び前記陽極を収納すると共に前記入射窓を支持した容器と、を備えることを特徴とする電子管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は所定波長の光検出あるいは測定に適用可能な光電面、二次電子面及びそれらを備えた電子管に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、波長 200nm 以下の紫外線光に感度を有する光電面材料としては、例えば半導体のヨウ化セシウム (CsI) が良く知られており、この光電面は透過型に用いた場合で 15%、反射型に用いた場合で 25% の量子効率を有する。また、この光電面は波長 200nm 以上の被検出光に対しては急激にその値 (量子効率) を下げるので、太陽光には感度を持たない、いわゆるソーラブラインド光電面として知られている。

【0003】このような紫外領域での被検出光の高精度な検出あるいは測定を行うためには、より高い量子効率の光電面が要求される。ところが従来の CsI 光電面では、CsI 半導体の伝導帯 (E_c) の底のエネルギーに対する真空準位 (VL) のエネルギーの差、すなわち電子親和力 (X_{eff}) が正であるため被検出光を受容して価電子帯 (E_v) から励起された光電子の一部は真空中 (真空状態が維持された容器内) へ脱出できないことを意味する。従って、従来の光電面ではこれ以上量子効率の高い光電面を実現することは本質的に不可能であった。

【0004】一方、光電面として CsI に代わる多結晶ダイヤモンド薄膜からなる光電面 (特開平 10-149761) が知られている。Si 基板上に成膜した CVD 多結晶ダイヤモンド光電面は紫外域で高い量子効率を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、多結晶ダイヤモンドは粒成長した多結晶体であるため粒界が存在し、膜の均質性・平滑性が良くない。さらに成膜時に基板は高温のプラズマ中に曝され高温になるため、ガラス等の低軟化点基板又は低融点基板への成膜は難しく、格子整合性の良い Si 等のごく特定の基板でのみ成膜がされ、透明基板上への均一な成膜が難しい。

【0006】そこで、本発明は上記課題を解決した構成の光電面、二次電子面及び電子管を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光電面は、光の入射により光電子が外部に放出される光電面において、アモルファスダイヤモンド又はアモルファスダイヤモンドを主成分とする材料によって構成されることを特徴とする。このような構成とすることにより、低軟化点基板又は低融点基板への成膜が可能となる。

【0008】上記光電面において、ダイヤモンド材料は、p 型不純物がドーピングされて p 型半導体化されていることを特徴としても良い。このように p 型半導体化されることにより、表面近傍でエネルギーバンドが低エネルギー側に彎曲し、電子が放出されやすくなる。

【0009】上記光電面において、ダイヤモンド材料は、n 型不純物がドーピングされて n 型半導体化されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより

より、バンドギャップ内にドナー取り込みによる不純物準位ができ、この準位から低エネルギーで励起された電子が放出する。

【0010】上記光電面は、ダイヤモンド材料の表面が水素により終端されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより、ダイヤモンド表面の仕事関数を実効的に低下させることができる。

【0011】上記光電面は、ダイヤモンド材料の表面に、アルカリ金属又はその化合物の層が形成されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより、ダイヤモンド表面の仕事関数を更に低下させることができる。

【0012】本発明に係る二次電子面は、入力された電子を増倍して放出する二次電子面において、金属基板と、金属基板上に形成されたアモルファスダイヤモンド又はアモルファスダイヤモンドを主成分とする材料によって構成される二次電子放出面とを備えることを特徴とする。このような構成とすることにより、二次電子発生効率を高めることができる。

【0013】上記二次電子面において、ダイヤモンド材料は、p型不純物がドーブされてp型半導体化されていることを特徴としても良い。このようにp型半導体化されることにより、表面近傍でエネルギーバンドが低エネルギー側に彎曲し、電子が放出されやすくなる。

【0014】上記二次電子面において、ダイヤモンド材料は、n型不純物がドーブされてn型半導体化されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより、バンドギャップ内にドナー取り込みによる不純物準位ができ、この準位から低エネルギーで励起された電子が放出する。

【0015】上記二次電子面は、二次電子放出面の表面が水素により終端されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより、ダイヤモンド表面の仕事関数を低下させることができる。

【0016】上記二次電子面は、ダイヤモンド材料の表面に、アルカリ金属又はその化合物の層が形成されていることを特徴としても良い。このような構成とすることにより、ダイヤモンド表面の仕事関数を更に低下させることができる。

【0017】本発明に係る電子管は、所定波長の入射光に対して透光性を有する入射窓と、上記発明に係る光電面と、光電面に対して正電圧が印加され、光電面で励起された電子を収集する陽極と、光電面及び陽極を収納すると共に、入射窓を支持した容器とを備えることを特徴とする。このような構成とすることにより感度の良い電子管を実現することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を図を用いて説明する。なお、図中同一部分には同一符号を付して重複する説明を省略する。

【0019】図1は、本発明に係る光電面の第1～第3実施形態を示す断面図、図2はアモルファスダイヤモンドのEELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) の測定結果を示す図、図3はアモルファスダイヤモンドの状態密度を示す図、図4はアモルファスダイヤモンドの分光吸収係数を示す図、図5は水素終端処理がなされたアモルファスダイヤモンドのエネルギーバンド図である。

【0020】図1に示すように、光電面19はMgF₂からなる基板17上に形成されている。光電面19はアモルファスダイヤモンドによって形成された光電子放出層11と、その上面に表面炭素原子が水素化されて形成された水素終端層13と、さらにその上面に形成されたアルカリ金属層15とから構成されている。本発明に適用されるアモルファスダイヤモンドは、炭素原子が電子のsp³混成軌道によって四面体配位に無秩序に結合した構造を有する。本実施形態では、アルカリ金属としてCsを用いることとするが、Csに限定されるものではなく、K、Rb、Na等でも良い。なお、本実施形態の光電子放出層11がアモルファスダイヤモンドで形成されていることは、図2に示すEELSの測定結果から、光電子放出層11を形成する材料にはグラファイトのπ電子の存在を示すピーク(285 eV)や、ダイヤモンドの伝導体が結晶性のものであることを示す急峻なスペクトルが存在せず、ブロードなスペクトルとなっていることから分かる。すなわち、アモルファスダイヤモンドは主に四面体配位の炭素原子が無秩序にネットワークを組んだ不定形な構造であり、図3に示すように禁制帯バンド端にエネルギー準位が生じたものになっているためブロードなスペクトルを有すると考えられるからである。

【0021】アモルファスダイヤモンドは低温で成膜されるため基板17の選択性が広く、本実施形態のMgF₂以外の材料からなる基板、例えばガラス等の透明基板上に薄膜化することが容易にでき、しかも均一かつ平滑に成膜することが可能である。

【0022】また、図4に示すようにアモルファスダイヤモンドの分光吸収係数は約1.5 eV～2.0 eVの吸収端付近で裾を引いており、結晶性ダイヤモンドに比べて長波長側で感度が向上する。実際のアモルファスダイヤモンドにはEELSでは検出されない程度の少量のsp²結合が残留すると考えられるが、反応性の高い原子状水素を照射すると、四面体配位sp³結合以外のsp²電子による残留弱結合が除去される。また、光電子放出面11表面の未結合の炭素が水素によって終端処理がなされることにより水素化され、炭素原子より電子親和力の低い水素が正に、炭素が負に帯電した双極子よりなる空間二重層がアモルファスダイヤモンド表面に形成される。この二重層により生じた電界は、図5に示すように表面付近のバンドを低エネルギー側に湾曲させ、真空準位VLを伝導体最低準位Ecより低いエネルギーレ

ベルまで押し下げるので、実効的に負性親和力 (X_{eff} 参照) が生じて仕事関数が小さくなり光電子放出率は高くなる。

【0023】次に、第2実施形態の光電面について説明する。第2実施形態の光電面は、図1に示す第1実施形態の光電面において、光電子放出層11を形成するアモルファスダイヤモンドにホウ素を不純物として加えてp型アモルファスダイヤモンドとした点が異なっている。このようにp型アモルファスダイヤモンドを光電子放出層11に用いることにより、光電子放出層11の表面近傍でエネルギーバンドが低エネルギー側に彎曲し、また真空準位も低くなる。このため、表面に達した電子が放出されやすくなり、光電子放出率が高くなる。なお、ドーピングする不純物はホウ素に限定されず、インジウムやガリウムなどでも良い。

【0024】次に、第3実施形態の光電面について説明する。第3実施形態の光電面は、図1に示す第1実施形態の光電面において、光電子放出層11を形成するアモルファスダイヤモンドに窒素を不純物として加えてn型アモルファスダイヤモンドとした点が異なっている。このように、窒素を加えることにより、バンドギャップ内に窒素取り込みによる不純物準位 (バンド端での裾構造) ができ、この準位から低エネルギーで励起された電子が放出される。また、窒素をドーピングすることにより、不純物欠陥サイトが多数形成され、欠陥サイト間でのホッピング伝導による表面への電荷の移動が容易になり、電子が放出されやすくなる。なお、ドーピングする不純物は窒素に限定されず、アンチモン、リン、砒素などでも良い。

【0025】なお、図6に不純物がドーピングされたアモルファスダイヤモンドの状態密度図を示す。図中のEa及びEbは、アモルファスダイヤモンドのバンド裾を示す。

【0026】以上、光電面の実施形態について説明してきたが、本発明の光電面は本実施形態に限定されない。例えば、本実施形態では基板17の材料としてMgF₂を用いているが、基板の材料はMgF₂の他、Si、ガラス、金属等でも良い。しかし、Si、金属等を用いた場合は本光電面を透過型光電面 (被検出光が入射する面と対向する面から光電子を放出する光電面) として用いることが困難となる。また、本実施形態では水素終端層13及びアルカリ金属層15を形成しているが、これらはなくとも良い。ただし、水素終端層13及びアルカリ金属層15が無い場合には、光電子放出面11の仕事関数が低下しないので光電子放出率は低くなる。

【0027】次に、本発明に係る電子管の好適な実施形態について説明する。図7は、本発明に係る電子管の第1実施形態を示した断面図である。紫外領域の入射光に対して透光性を有するMgF₂からなる入射窓17が容器21の図7における上面に固定され、光電面19は基

板としての役割を兼ねる入射窓17の容器内の表面上に形成されている。光電面19の側方の容器内部と光電面19との間にはA1電極24が塗布されており、光電面19と導線25とは電氣的に接続されている。入射窓17の反対側には、光電面19に対して正電圧が印加され、励起された光電子eを収集する陽極22が設けられている。陽極22はステム23によって容器21に固定されると共に、容器21の外部に電氣的に接続されている。陽極22と光電面19の間には、光電面19に水素終端処理を行うフィラメント26がステム27に支持されている。また、光電面19にアルカリ処理を行うためのスリーブ28が、陽極22と容器21の底面との間にステム29により支持されている。容器21内には $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torrの分圧の水素が封入されている。

【0028】光電面19をアモルファスダイヤモンドで形成することにより、低温での成膜が可能であるため製造が容易であると共に、基板選択の幅が広がるので本実施形態のように透光性を有する基板上に光電面19を形成することにより透過型の光電面を実現することができる。

【0029】第1実施形態の電子管20は次のように作動する。入射窓17に入射した光により光電面19から容器内に光電子eが放出される。放出された光電子eは陽極22に集められ、ステム23を通じて容器21の外部に電流として取り出される。

【0030】光電面19は水素終端処理及びアルカリ処理がなされており仕事関数が低下しているため、光電子eが真空中に放出されやすくなっている。図8は真空紫外から紫外域での量子効率を示す図、図9は真空紫外から可視領域での量子効率を示す図である。図8から分かるように第1実施形態の電子管は、水素終端処理により量子効率は数倍向上し、図9から分かるように220nm以上の波長に対しても高い量子効率を示す。また、本実施形態の電子管20には水素が封入されているため光電面19表面から水素が脱離した後、封入された水素が光電面19に再吸着するので、光電面19の表面は化学的に安定し電子管20の安定動作が可能となる。

【0031】次に、第1実施形態の電子管の製造方法を説明する。まず、側面にA1電極が塗布されている真空紫外光の領域で透明なMgF₂面板上にレーザーアブレーション法でアモルファスダイヤモンドを成膜する。レーザー照射は、ArFレーザー (193nm) を用い、照射密度2 J/cm²、ガラス状炭素をターゲットに真空度 1×10^{-6} Torr以下の真空チャンバー内で行う。成膜されたアモルファスダイヤモンドは図7に示す電子管20に組み込まれる。容器21内は 1×10^{-6} Torr以上の高真空に排気され、200℃に加熱され脱ガス処理される。

【0032】次に、 1×10^{-3} Torrの分圧の水素ガ

10

20

30

40

50

ス中で容器21内に設けられたフィラメント26を通電加熱し、アモルファスダイヤモンドを300℃の温度で数分間放置することによりアモルファスダイヤモンドの炭素原子を水素化する水素終端処理を行う。この時のアモルファスダイヤモンドの温度は、ダイヤモンドがグラファイト化するのを防止するため800℃以上にならないように留意する。水素終端処理後は再び高真空にする。

【0033】次に、容器21内に設けられたアルカリ金属含有のスリーブ28を通電加熱しアルカリ金属層を形成するアルカリ処理を行う。この時紫外光を照射して、光電子放出電流をモニターしながら最適感度になるように通電を行う。

【0034】以上の工程を経た後に、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr の分圧の水素を封入し、第1実施形態の電子管は完成される。

【0035】なお、第1実施形態では入射窓17の材料として MgF_2 を用いたが、 CaF_2 又はサファイア等でも良い。また、水素終端処理は成膜後真空チャンバー内で水素雰囲気中加熱処理しても、低出力の水素プラズマに曝しても良い。

【0036】次に、本発明に係る電子管の第2実施形態を説明する。図10は、本発明に係る電子管の第2実施形態を示す図である。図10に示すように、電子管40は側面に入射窓50を有する容器41からなり、容器41内には入射窓50から入射した被検出光を受ける光電面19が入射窓50に対向して設けられている。光電面19はステム45に支持されるSi基板17上に形成されている。入射窓50と光電面19との間には、光電子eを収集する矩形棒状の陽極42がステム43によって支持されている。陽極42と光電面19との間には光電面19に水素終端処理を行うためのフィラメント46がステム47によって支持されている。また、光電面19にアルカリ処理を行うためのスリーブ48が、光電面19と入射窓41に対向する側面との間にステム49により支持されている。容器41内には $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr の分圧の水素が封入されている。

【0037】第2実施形態の電子管40は次のように作動する。入射窓50に入射した光により光電面19から容器41内に光電子eが放出される。放出された光電子eが陽極42に集められ、ステム43を通じて容器41の外部に電流として取り出される。

【0038】第2実施形態の電子管40は、水素終端処理及びアルカリ処理がなされているため、光電面19の仕事関数が低下し光電子eが放出しやすくなっている。

【0039】次に、第2実施形態の電子管の製造方法を説明する。まず、第1実施形態と同様にレーザーアブレーション法によって、面指数(100)のSi基板上にアモルファスダイヤモンドを成膜し光電面19を形成する。次に、光電面19を図10に示す容器41内に設置

し、続いて入射窓50を設置する。第2実施形態の電子管40は紫外光を対象としているので、入射窓50は紫外光に透光性を有する MgF_2 により形成する。

【0040】次に、 1×10^{-3} Torr 水素ガス中で容器41内に設けられたフィラメント46を通電加熱し、アモルファスダイヤモンドを300℃の温度で数分間放置することによりアモルファスダイヤモンドに水素終端処理を行う。水素終端処理後は再び高真空にする。

【0041】次に、容器41内に設けられたアルカリ金属含有のスリーブ48を通電加熱しアルカリ処理を行う。この時紫外光を照射して、光電子放出電流をモニターしながら最適感度になるように通電を行う。

【0042】以上の工程を経た後に、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr の分圧の水素を封入し、第2実施形態の電子管は完成される。

【0043】なお、第2実施形態の電子管に用いる光電面19の基板17としてSiを用いたが、他の半導体、ガラス又は金属でも良い。

【0044】次に、本発明に係る光電面及び二次電子面を用いた増倍型の電子管(光電子増倍管)を第3実施形態として説明する。図11は、本発明に係る電子管の第3実施形態を示す断面図である。光電子増倍管60は、側面に入射窓62を有する容器61からなり、容器61内には光電子を放出する光電面19、放出された光電子を増倍部70へ導く集束電極63、増倍部70を構成する多段の二次電子面71~80及び増倍された電子を収集する陽極81が設けられている。また、入射窓62表面上に設けられている光電面19は、上記第1実施形態の光電面と同じ構成を有するものである。

【0045】集束電極63と陽極81との間に設けられる各二次電子面71~80は、中空の円筒を4分割した曲面形状をしており、放出した電子を次の二次電子面が受容できるような形で連続的に対向して設けられている。各二次電子面71~80は、ホウ素をドーブしたp型アモルファスダイヤモンドをCu-Be金属上に成膜し、その表面を水素で終端されている。なお、本実施形態ではCu-Beを用いているが、Ni、Al又はSU S等の金属上に成膜されたものでも良い。

【0046】このような構成とすることにより、Mo、Pd、Ti又はAlN等の基板上に多結晶ダイヤモンドを成膜した二次電子面と比較して、アモルファスダイヤモンドは低温で任意の形状の金属・半導体・ガラス上に成膜できるため二次電子面の製造が容易となる。また、二次電子面を構成するアモルファスダイヤモンドにホウ素がドーブされてp型半導体化されているため、二次電子面表面近傍でエネルギーバンドが低エネルギー側に彎曲し、真空準位も低くなるので、電子が放出されやすくなる。

【0047】また、ダイヤモンド表面を水素により終端することで、第1実施形態及び第2実施形態の光電面と

同様の原理によりダイヤモンドの仕事関数を低下させ二次電子放出効率を高めることができる。

【0048】次に、第3実施形態の電子管の製造方法を説明する。まず、アモルファスダイヤモンドをレーザーアブレーション法で、所定の曲面形状に加工されたCu-Be金属上に均一に成膜し二次電子面を製造する。レーザー照射は、ArFレーザー(193nm)を用い、照射密度 2 J/cm^2 、ガラス状炭素をターゲットに真空度 $1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下の真空チャンバー内で行う。続いて、ホウ素100ppm含有グラファイトをターゲットに用いてレーザーアブレーション法により、アモルファスダイヤモンドにホウ素をドーピングする。なお、ターゲットのホウ素含有量は100ppmに限定されず、二次電子面を構成するアモルファスダイヤモンドの不純物濃度に応じて変更することが可能である。

【0049】次に、分圧 $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ の水素が封入された真空チャンバー内で、試料前面に設けられたWフィラメントを 2000°C に通電加熱して、アモルファスダイヤモンド表面の水素処理を行う。この時のアモルファスダイヤモンドの温度は 300°C に保つ。これは、アモルファスダイヤモンドは 800°C 以上に加熱するとグラファイト化するのでそれを防止するためである。

【0050】次に、上記製造工程において製造された二次電子面を、図11に示す容器61にボックス型ダイノードとして組み込み、その後、容器61が $1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以上の高真空となるように排気し、第3実施形態の電子管は完成される。

【0051】次に、第4実施形態の電子管について説明する。第4実施形態の電子管は、第3実施形態の電子管の増倍部を構成する二次電子面が、ホウ素ドーピングされたアモルファスダイヤモンドで形成されているのに対し、窒素ドーピングされたアモルファスダイヤモンドにより形成されている点が異なっている。この窒素ドーピングは窒素ガス分圧 $1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ の雰囲気において、レーザーアブレーション法により行われる。なお、窒素ガスの分圧は $1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ に限定されるものではなく $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ 以下であれば良い。

【0052】このように、窒素ドーピングされたアモルファスダイヤモンドで二次電子面を構成することにより、バンドギャップ内に窒素取り込みによる不純物準位ができ、この準位から低エネルギーで励起された電子が放出され、二次電子放出効率が高まる。

【0053】さらに、窒素ドーピングされたアモルファスダイヤモンドの二次電子面は最大の二次電子発生効率となる印加電圧の値を下げる効果が顕著である。図12は、窒素又はホウ素をドーピングしたアモルファスダイヤモンドとノンドーピングアモルファスダイヤモンドを用いた二次電子面の印加電圧に対する二次電子発生効率を示す図である。多結晶ダイヤモンドを用いた二次電子面の場合には最大の二次電子発生効率を示す印加電圧は 400 V 以上

であるが、窒素がドーピングされたアモルファスダイヤモンドを用いた二次電子面では図12に示されるように 200 V で最大の二次電子発生効率を示した。従って、二次電子面一段あたりの印加電圧を下げることができ、二次電子面の耐電圧性、二次電子面間の絶縁性を確保することができる。

【0054】以上、電子管の実施形態について説明してきたが、本発明の電子管は本実施形態に限定されない。例えば、二次電子面は、水素終端処理を行った後にアルカリ金属又はその化合物の層を形成しても良い。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば量子効率の高い光電面を実現することができ、さらにアモルファスダイヤモンドは低温での成膜が可能のため、製造が容易であると共にガラス等の低軟化点基板にも用いることができる。

【0056】また、不純物のドーピングされたアモルファスダイヤモンドを光電面又は二次電子面に用いることにより、電子放出率の一層の向上を図ることができる。

【0057】さらに、本発明の二次電子面においては、低い印加電圧で高い二次電子放出率を示すため、二次電子面の耐電圧性、二次電子面間の絶縁性確保に資することとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る光電面の第1～第3実施形態を示す断面図である。

【図2】アモルファスダイヤモンドのEELSの測定結果を示す図である。

【図3】アモルファスダイヤモンドの状態密度を示す図である。

【図4】アモルファスダイヤモンドの分光吸収係数を示す図である。

【図5】水素終端処理がなされたアモルファスダイヤモンドのエネルギーバンド図である。

【図6】不純物をドーピングしたアモルファスダイヤモンドの状態密度を示す図である。

【図7】本発明に係る電子管の第1実施形態を示す断面図である。

【図8】第1実施形態の電子管の真空紫外から紫外域での量子効率を示す図である。

【図9】第1実施形態の電子管の真空紫外から可視領域での量子効率を示す図である。

【図10】本発明に係る第2実施形態の電子管を示す断面図である。

【図11】本発明に係る電子管の第3実施形態を示す断面図である。

【図12】アモルファスダイヤモンドを用いた二次電子面の印加電圧に対する二次電子発生効率を示す図である。

【符号の説明】

11・・・光電子放出層、13・・・水素終端層、15

11

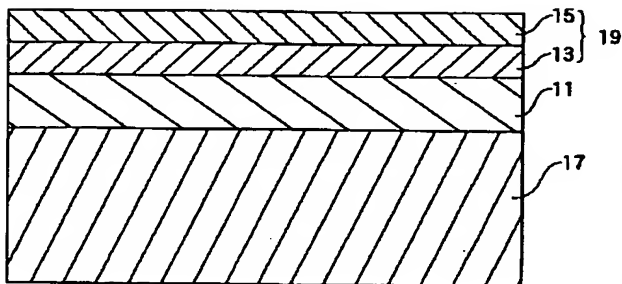
・・・アルカリ金属層、17・・・基板、19・・・光電面、20・・・第1実施形態の電子管、21・・・容器、22・・・陽極、23・・・ステム、24・・・A1電極、25・・・導線、26・・・フィラメント、27・・・ステム、28・・・スリーブ、29・・・ステム、40・・・第2実施形態の電子管、41・・・容器、42・・・陽極、43・・・ステム、45・・・ス

【図1】

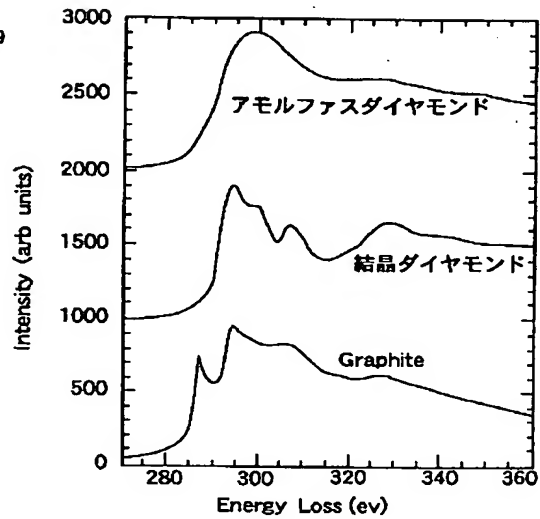
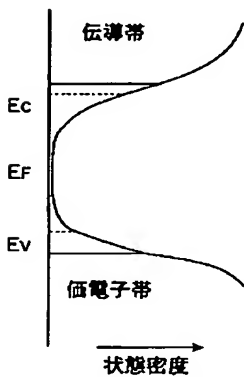
12

テム、46・・・フィラメント、47・・・ステム、48・・・スリーブ、49・・・ステム、50・・・入射窓、60・・・第3実施形態の電子管、61・・・容器、62・・・入射窓、63・・・集束電極、70・・・増倍部、71～80・・・二次電子面、81・・・陽極。

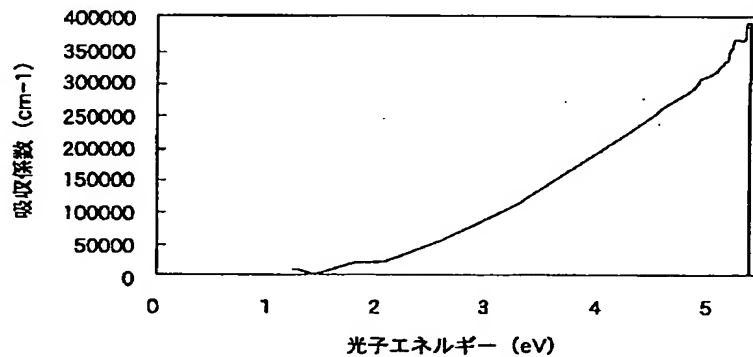
【図2】



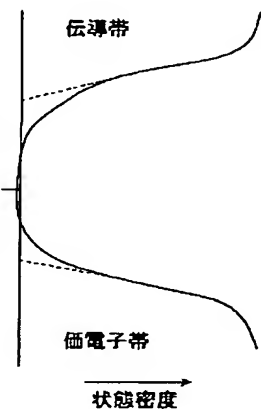
【図3】



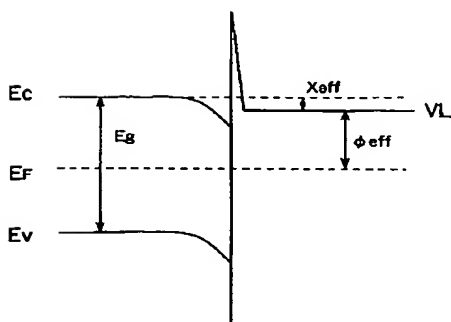
【図4】



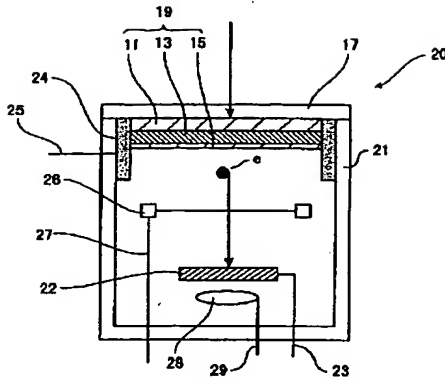
【図6】



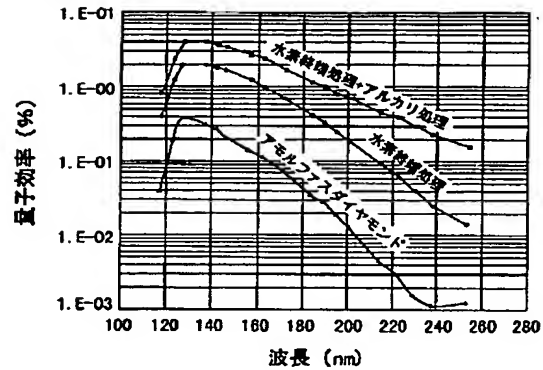
【図5】



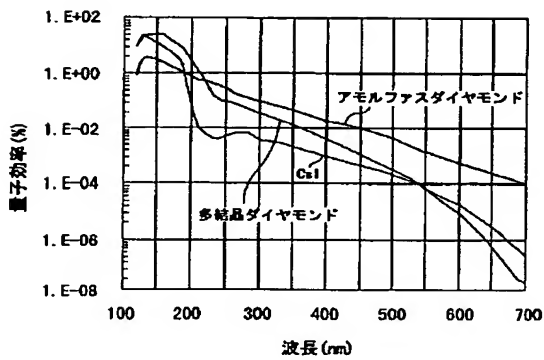
【図 7】



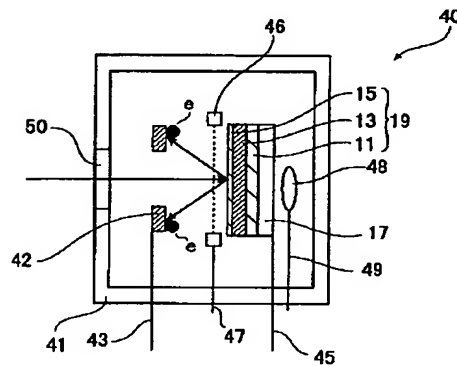
【図 8】



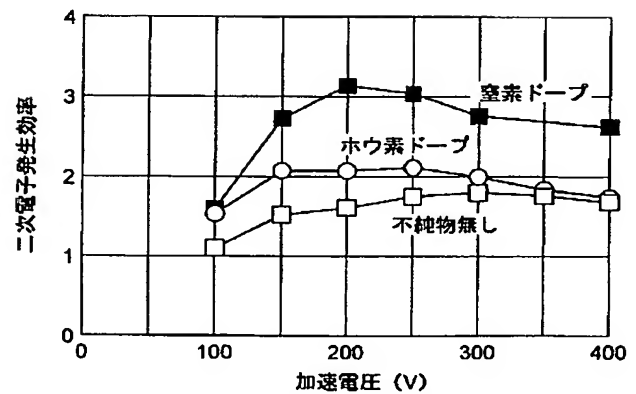
【図 9】



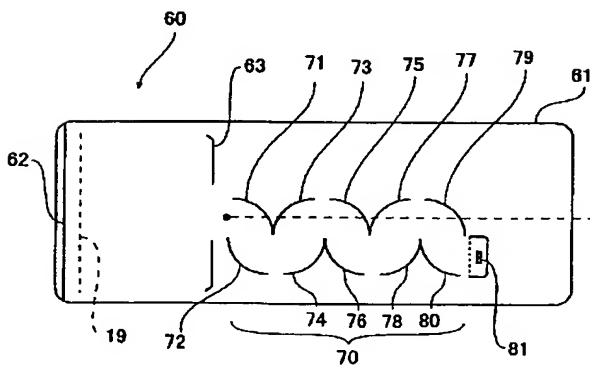
【図 10】



【図 12】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 新垣 実
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72)発明者 鈴木 良孝
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

(72)発明者 渡辺 宏之

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ
トニクス株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)